PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 301/12

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/47613

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

18. Dezember 1997 (18.12.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/02815

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. Mai 1997 (30.05.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 23 608.8

13, Juni 1996 (13.06.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HAUER, Bernhard [DE/DE]; Merowingerstrasse 1, D-67136 Fußgönheim (DE). SCHULZ, Michael [DE/DE]; Dhauner Strasse 39, D-67067 Ludwigshafen (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

- (54) Title: PROCESS FOR PRODUCING EPOXIDES FROM OLEFINES AND HYDROGEN PEROXIDE OR HYDROPEROXIDES USING A ZEOLITHIC OXIDATION CATALYST
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EPOXIDEN AUS OLEFINEN UND WASSERSTOFFPEROXID ODER HYDROPEROXIDEN UNTER VERWENDUNG EINES ZEOLITH-OXIDATIONSKATALYSATORS

(57) Abstract

A process for producing epoxides from olefines and hydrogen peroxide or hydroperoxides in the liquid phase using an oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with a zeolithic structure, in which the concentration of the hydrogen peroxide or hydroperoxides in the reaction mixture is in the range from 0.05 to less than 1 wt.% during the reaction.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxiden in flüssiger Phase unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Wasserstoffperoxids oder der Hydroperoxide in der Reaktionsmischung bei der Umsetzung im Bereich von 0,05 bis kleiner 1 Gew.-% liegt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Słowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swaziland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
Ct	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		•
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumanien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
ЭC	Deutschland.	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden .		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 97/47613 PCT/EP97/02815

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EPOXIDEN AUS OLEFINEN UND WASSERSTOFFPEROXID ODER HYDROPEROXIDEN UNTER VERWENDUNG EINES ZEOLITH-OXIDATIONSKATALYSATORS

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxiden unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf 10 Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur.

Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und wäßrigem Wasserstoffperoxid unter Verwendung von Titansilikaten als Epoxidierungskatalysatoren sind aus der EP-A 100 119 (1) und der Literaturstelle M.G. Clerici et al., J. Catal. 129, 159-167 (1991) (2) bekannt.

- Gemäß (1) wird die Epoxidierung von Ethylen, Propen, Allylchlorid, 2-Buten, 1-Octen, 1-Tridecen, Mesityloxid, Isopren,
- 20 Cycloocten und Cyclohexen mittels verdünntem wäßrigem Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Titansilikalits in einem Autoklaven durchgeführt. Die Wasserstoffperoxidkonzentration in der Reaktionsmischung kann dabei bis zu 10 Gew. % abgesenkt werden.
- 25 Aus (2) ist bekannt, daß die Wasserstoffperoxidkonzentration bei solchen Epoxidierungen sogar bis zu 1 % heruntergefahren werden kann. Als Wasserstoffperoxidquellen für die in (2) beschriebenen Titansilikalit-katalysierten Epoxidierungen von Propen zu Propylenoxid werden 30 bis 35 %ige wäßrige H₂O₂-Lösungen einge-30 setzt.

Derartige aus dem Stand der Technik bekannte Epoxidierungsverfahren weisen jedoch Nachteile auf. Bei Verwendung von konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösungen (mit ca. 10 bis 70 Gew.-% $\rm H_2O_2$)

- 35 können erhebliche Sicherheitsprobleme bei der Reaktionsführung wegen möglicher spontaner Zersetzungen des Wasserstoffperoxids oder von dessen Nebenprodukten (z.B. Hydroperoxiden), insbesondere in Gegenwart bestimmter organischer Lösungsmittel, auftreten. Die Beseitigung solcher Sicherheitsprobleme führt zu er-
- 40 heblich größerem Aufwand und höheren Verfahrenskosten. Auch ohne den genannten Sicherheitsaspekt sind die Verfahrenskosten ohnehin schon groß, da mittel- bis hochkonzentrierte Wasserstoffperoxid-Lösungen relativ teuer sind.

WO 97/47613 PCT/EP97/02815

2

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein einfaches, effizientes und insbesondere wirtschaftliches Epoxidierungsverfahren von Olefinen bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxiden in flüssiger Phase unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur gefunden, 10 welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Konzentration des Wasserstoffperoxids oder der Hydroperoxide in der Reaktionsmischung bei der Umsetzung im Bereich von 0,05 bis kleiner 1 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 0,8 Gew.-%, vor allem von 0,2

15

bis 0,6 Gew.-%, liegt.

Als Hydroperoxide können alle als übliche Oxidationsmittel für derartige Epoxidierungen verwendeten organischen Hydroperoxide der Formel R-O-O-H eingesetzt werden, wobei R in der Regel für einen organischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen steht. Von besonde-20 rem Interesse sind hierbei Cumol· und Diisopropylbenzol-Hydro-

peroxid.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Wasserstoffperoxidquellen für die erfindungsgemäße Epoxidierung wäßrige Was-25 serstoffperoxid-Lösungen, insbesondere technische (also nicht gereinigte) Wasserstoffperoxid-Lösungen, mit einem Gehalt an 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 5 Gew.-%, vor allem 0,2 bis 2 Gew.-% Wasserstoffperoxid ein.

30 Als derartige technische Wasserstoffperoxidquellen eignen sich vor allem wasserstoffperoxidhaltige Extraktionslösungen aus einer Anthrachinon-Arbeitslösung zur Wasserstoffperoxid-Herstellung.

Als derartige technische Wasserstoffperoxidquellen eignen sich 35 weiterhin gut wasserstoffperoxidhaltige Ströme oder Rückstände, z.B. Brüden oder Sumpfausträge, aus einer Wasserstoffperoxid. Destillation, wobei diese Ströme oder Rückstände meist nicht weiter in ihrem H₂O₂-Gehalt aufkonzentriert worden sind.

40 Als derartige technische Wasserstoffperoxidquellen eignen sich insbesondere auch wasserstoffperoxidhaltige Extraktionslösungen von Fermenterbrühen oder von enzymhaltigen Mischungen, also aus natürlich vorkommenden oder biotechnologisch zugänglichen Ouellen.

WO 97/47613

3

Die eingesetzten Oxidationskatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur sind aus dem Stand der Technik bekannt. Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen,

5 deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen, die kleiner als 0,9 nm sind, liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO4 - und AlO4-Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrükken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of 10 Zeolite Structure Types", Butterworth, 2nd Ed., London 1987.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche 15 mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 311 983 oder der EP-A 405 978. Außer Silizium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor 20 oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

Im beschriebenen Oxidationskatalysator kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus 25 Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungs-30 aufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm⁻¹ identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO2-Phasen unterscheiden.

- 35 Typischerweise stellt man die genannten Titan- und auch Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer SiO2-Quelle, einer Titan- bzw. Vanadium-Quelle wie Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base ("Schablonen-Verbindung"), z.B. Tetra-
- 40 propylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von Alkalimetallverbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umsetzt, wobei das kristalline Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organi-
- 45 schen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan bzw. das Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen

mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor. Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß; daran kann sich eine Behandlung mit Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von der H-Form in die Kation-Form zu überführen.

Bevorzugte Titan- oder Vanadiumzeolithe sind solche mit Pentasil- 10 Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL- oder MFI/ MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., London 1987, beschrieben. Denkbar sind für 15 die vorliegende Erfindung weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Ferrierit oder β -Zeolith und des Mordenits.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Epoxiden kann 20 im Prinzip mit allen üblichen Umsetzungsfahrweisen und in allen üblichen Reaktortypen durchgeführt werden, beispielsweise in Suspensionsfahrweise oder in einer Festbettanordnung. Mann kann kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeiten.

25 Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird in flüssiger Phase zweckmäßigerweise in Wasser allein oder in einer Mischung aus Wasser und wassermischbaren organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Als derartige organische Lösungsmittel eignen sich insbesondere Alkohole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, tert.-Butanol oder 30 Mischungen hieraus. Werden solche organische Lösungsmittel in Mischung mit Wasser verwendet, beträgt ihr Anteil an der Gesamtmischung meist 5 bis 95 Vol.-%, insbesondere 30 bis 85 Vol.-%.

Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird in der Regel bei einer 35 Temperatur von -20 bis 70°C, insbesondere -5 bis 50°C, und bei einem Druck von 1 bis 10 bar vorgenommen.

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung 40 enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das 45 Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Ether-

brücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen,
1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren,
Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten,
Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure,
Crotonsäure, Vinylessigsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol, α-Methylstyrol,
Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten
Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert
werden.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann man weit unterhalb der im

20 Stand der Technik bekannten Wasserstoffperoxid-Konzentration
mittels Titan- oder Vanadiumsilikaliten erfolgreich Olefine
epoxidieren. Aufgrund der niedrigen Konzentration an Wasserstoffperoxid im System treten keine Sicherheitsprobleme mehr auf.
Weiterhin können Wasserstoffperoxid-Lösungen ohne störende Stabilisatoren, welche bei hohen Konzentrationen notwendig sind, eingesetzt werden. Zudem hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß preiswerte technische Wasserstoffperoxidquellen als
Einsatzmaterial herangezogen werden können; die in solchen
Quellen vorhandenen Verunreinigungen stören überraschenderweise
30 bei der erfindungsgemäßen Epoxidierung nicht.

Die nachstehenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, ohne daß dadurch eine Einschränkung zu verstehen wäre.

35

Beispiel 1

In einem Vierhalskolben (2 1 Inhalt) wurden 455 g Tetraethylorthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von
40 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren
(250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose,
klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer
20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt
< 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90 bis 100°C wurde
45 das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g) abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser auf und

gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 2,5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

Mit einer Heizrate von 3°/min wurde der verschlossene Autoklav 5 (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage 10 149 g).

Abschließend wurde unter Luft bei 550°C in 5 Stunden das im Zeolithen noch verbliebene Templat abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).

15

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew. % und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes SiO₂ betrug 97 %. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05 bis 0,25 µm und das Produkt 20 zeigte im IR eine typische Bande bei ca. 960 cm⁻¹.

Beispiel 2

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 0,5 g
25 Titansilikatpulver aus Beispiel 1 eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 20,7 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 23 g 0,5 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurde zudosiert. Die 30 Reaktionsmischung wurde 5 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug 0,3 Gew.-%.

35 Beispiel 3

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 0,5 g
Titansilikalit aus Beispiel 1 eingefüllt und die Suspension wurde
mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene Glasautoklav
40 wurde danach auf -30°C abgekühlt und 20,2 g Propen wurde aufgepreßt. Danach wurde Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 23 g
0,5 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach
wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylen45 oxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid
betrug 0,18 Gew.-%.

6

gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 2,5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

Mit einer Heizrate von 3°/min wurde der verschlossene Autoklav 5 (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage 10 149 g).

Abschließend wurde unter Luft bei 550°C in 5 Stunden das im Zeolithen noch verbliebene Templat abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).

15

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes SiO₂ betrug 97 %. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05 bis 0,25 µm und das Produkt 20 zeigte im IR eine typische Bande bei ca. 960 cm⁻¹.

Beispiel 2

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 0,5 g
25 Titansilikatpulver aus Beispiel 1 eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 20,7 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 23 g 0,5 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurde zudosiert. Die 30 Reaktionsmischung wurde 5 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug 0,3 Gew.-%.

35 Beispiel 3

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 0,5 g
Titansilikalit aus Beispiel 1 eingefüllt und die Suspension wurde
mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene Glasautoklav
40 wurde danach auf -30°C abgekühlt und 20,2 g Propen wurde aufgepreßt. Danach wurde Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 23 g
0,5 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach
wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylen45 oxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid
betrug 0,18 Gew.-%.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxiden in flüssiger Phase unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Wasserstoffperoxids oder der Hydroperoxide in der Reaktionsmischung bei der Umsetzung im Bereich von 0,05 bis kleiner 1 Gew.-% liegt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserstoffperoxidquellen für die Epoxidierung wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösungen mit einem Gehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% an Wasserstoffperoxid einsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserstoffperoxidquellen wasserstoffperoxidhaltige Extraktionslösungen aus einer Anthrauninon-Arbeitslösung zur Wasserstoffperoxid-Herstellung einsetzt.
 - 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserstoffperoxidquellen wasserstoffperoxidhaltige Ströme oder Rückstände aus einer Wasserstoffperoxid-Destillation einsetzt.
 - 5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserstoffperoxidquellen wasserstoffperoxidhaltige Extraktionslösungen von Fermenterbrühen oder von enzymhaltigen Mischungen einsetzt.
 - 6. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid aus Propen und Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxiden nach den Ansprüchen 1 bis 5.

35

30

25

40

Interna al Application No PCT/EP 97/02815

		1.0.7.	<u> </u>
CLASSIF	FICATION OF SUBJECT MATTER C07D301/12		
coording to	International Patent Classification (IPC) or to both national class	sification and IPC	
FIELDS	SEARCHED		
IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classific CO7D	ation symbols)	
)ocumentati	ion searched other than minimum documentation to the extent the	at such documents are included in the fields s	icarched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data b	pase and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages	Relevant to claim No.
х	US 5 374 747 A (SAXTON ROBERT J December 1994 see column 6, line 38 - line 52		1-6
X	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 1993 see page 5, line 15 - line 40	3 November	1-6
X	EP 0 659 685 A (ARCO CHEM TECH) 1995 see page 8, line 25 - line 57; 26-35		1-6
		-/	
X Fu	orther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are liste	ed in annex.
* Special c	categories of cited documents:	"T" later document published after the or priority date and not in conflict cited to understand the principle or	MIN the application on
"E" earlie filing "L" documents citati "O" documents	sidered to be of particular relevance or document but published on or after the international g date ment which may throw doubts on priority claim(s) or ch is cited to establish the publication date of another tion or other special reason (as specified) ument referring to an oral disclosure, use, exhibition or er means	invention X* document of particular relevance; to cannot be considered novel or can involve an inventive step when the Y* document of particular relevance; to cannot be considered to involve as document is combined with one of ments, such combination being ob in the art.	not be considered to document is taken alone the claimed invention n inventive step when the r more other such docu-
later	ment published prior to the international filing date but r than the priority date claimed he actual completion of the international search	"&" document member of the same part. Date of mailing of the international	
	24 September 1997	1	. 10. 97
		Authorized officer	

Interns 41 Application No
PCT/EP 97/02815

	TO PE SEI EVANT	PCT/EP 97/02815
C.(Continua Category	ction) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CLERICI M G ET AL: "SYNTHESIS OF PROPYLENE OXIDE FROM PROPYLENE AND HYDROGEN PEROXIDE CATALYZES BY TITANIUM SILICALITE" JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 129, no. 1, 1 May 1991, pages 159-167, XP000577042 cited in the application see page 163-164; figures 3,4	1-6
Υ	EP 0 315 248 A (ENIRICERCHE SPA) 10 May 1989 see claim 2	1-6
Y	EP 0 315 247 A (ENIRICERCHE SPA) 10 May 1989 see page 2, line 24 - line 25	1-6
Y	EP 0 573 887 A (BASF AG) 15 December 1993 see the whole document	1-6
Y	HAGGIN J: "NOVEL EPOXIDATION CATALYST TITANIUM COMPLEX ANCHORED INSIDE ZEOLITE" CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, vol. 73, no. 46, 13 November 1995, page 6 XP000535773 see the whole document	1-6
Y	WO 96 02323 A (BASF AG ;MUELLER ULRICH (DE); LINGELBACH PETER (DE); BASSLER PETER) 1 February 1996 see the whole document	1-6
Y	EP 0 100 119 A (ANIC SPA) 8 February 1984 cited in the application see the whole document	1-6
Y	EP 0 405 978 A (ENGELHARD CORP) 2 January 1991 cited in the application see the whole document	1-6

Information on patent family members

Interna. al Application No
PCT/EP 97/02815

		1 101721	37702020
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5374747 A	20-12-94	CA 2138840 A CN 1113454 A EP 0659685 A JP 7242649 A US 5453511 A US 5621122 A US 5527520 A	24-06-95 20-12-95 28-06-95 19-09-95 26-09-95 15-04-97 18-06-96
EP 0568336 A	03-11-93	US 5262550 A AT 129708 T DE 69300720 D DE 69300720 T ES 2079236 T JP 6009592 A	16-11-93 15-11-95 07-12-95 11-04-96 01-01-96 18-01-94
EP 0659685 A	28-06-95	US 5374747 A US 5453511 A CA 2138840 A CN 1113454 A JP 7242649 A US 5621122 A US 5527520 A	20-12-94 26-09-95 24-06-95 20-12-95 19-09-95 15-04-97 18-06-96
EP 0315248 A	10-05-89	DE 3870153 A	21-05-92
EP 0315247 A	10-05-89	DE 3870152 A	21-05-92
EP 0573887 A	15-12-93	DE 4218765 A DE 59303823 D	09-12-93 24-10-96
WO 9602323	01-02-96	DE 4425672 A AU 2982295 A CA 2195574 A EP 0772491 A	25-01-96 16-02-96 01-02-96 14-05-97
EP 0100119	A 08-02-84	CA 1196925 A JP 1721832 C JP 4005028 B JP 59051273 A US 4833260 A	19-11-85 24-12-92 30-01-92 24-03-84 23-05-89

Information on patent family members

Interna. J Application No
PCT/EP 97/02815

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0405978 A	02-01-91	US 5244650 A AU 633567 B AU 5510990 A CA 2014666 A,C DE 69001644 T JP 3069510 A	14-09-93 04-02-93 03-01-91 29-12-90 11-11-93 25-03-91

Interna. Les Aktenzeichen
PCT/EP 97/02815

A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C070301/12		
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK	
8. RECHE	RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole	e)	
IPK 6	C07D		
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	reit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nar	me der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategone"	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	US 5 374 747 A (SAXTON ROBERT J E 20.Dezember 1994 siehe Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 5		1-6
X	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3. 1993 siehe Seite 5, Zeile 15 - Zeile 40		1-6
X	EP 0 659 685 A (ARCO CHEM TECH) 20 1995 siehe Seite 8, Zeile 25 - Zeile 5 Ansprüche 26-35		1-6
		/	
	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Inchmen	X S.the Anhang Patentfamilie	
* Besonde 'A' Verö aber 'E' ältere Ann 'L' Verö sche	re Kategonen von angegebenen Veröffentlichungen: (ffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. 25 Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen neidedatum veröffentlicht worden ist. (ffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer nien ersterenbenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden	"T" Spätere Veröffendichung, die nach de oder dem Prioritätsdaum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern Erfindung zugrundeliegenden Prinzig Theorie angegeben ist "X" Veröffendichung von besonderer Bed kann allein aufgrund dieser Veröffenerinderischer Tätigkeit beruhend bet "Y" Veröffendlichung von besonderer Bed	nnt zum Verständnis des der nur zum Verständnis des der so oder der ihr zugrundellegenden eutung; die beanspruchte Erfindung tiehung nicht als neu oder auf rachtet werden leutung; die beanspruchte Erfindung
o Verd	oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie jeführt) isfenulichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	kann nicht als auf erfinderischer ih- werden, wenn die Veröffentlichung n Veröffentlichungen dieser Kategone diese Verbindung für einen Fachmat '&' Veröffentlichung, die Mitglied dersel	great peruneur de delicite nut einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in naheliegend ist ben Patentfamilie ist
Datum de	es Ahschlusses der internationalen Recherche 24. September 1997	Absendedatum des internationalen R 0 8.	10. 97
	24. September 1997 ad Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
Name un	d Postanschrift der Internationale Recherchendenbede Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Stellmach, J	

Interna .ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02815

		9//02815			
Cortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Cotenorie* Bezachbaung der Veröffentlichung soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.					
Kategorie*	Rezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	nenaen Leile	Beu. Auspruch Nr.		
X	CLERICI M G ET AL: "SYNTHESIS OF PROPYLENE OXIDE FROM PROPYLENE AND HYDROGEN PEROXIDE CATALYZES BY TITANIUM SILICALITE" JOURNAL OF CATALYSIS, Bd. 129, Nr. 1, 1.Mai 1991, Seiten 159-167, XP000577042 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 163-164; Abbildungen 3,4		1-6		
Υ	EP 0 315 248 A (ENIRICERCHE SPA) 10.Mai 1989 siehe Anspruch 2		1-6		
Y	EP 0 315 247 A (ENIRICERCHE SPA) 10.Mai 1989 siehe Seite 2, Zeile 24 - Zeile 25		1-6		
Υ	EP 0 573 887 A (BASF AG) 15.Dezember 1993 siehe das ganze Dokument		1-6		
Y	HAGGIN J: "NOVEL EPOXIDATION CATALYST TITANIUM COMPLEX ANCHORED INSIDE ZEOLITE" CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, Bd. 73, Nr. 46, 13.November 1995, Seite 6 XP000535773 siehe das ganze Dokument		1-6		
Υ	WO 96 02323 A (BASF AG ;MUELLER ULRICH (DE); LINGELBACH PETER (DE); BASSLER PETER) 1.Februar 1996 siehe das ganze Dokument		1-6		
Y	EP 0 100 119 A (ANIC SPA) 8.Februar 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument		1-6		
Y	EP 0 405 978 A (ENGELHARD CORP) 2.Januar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument		1-6		

1

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna .ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02815

Im Recherchenbericht	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
ngeführtes Patentdokument	<u>.l</u>		
US 5374747 A	20-12-94	CA 2138840 A	24-06-95
		CN 1113454 A	20-12-95
		EP 0659685 A	28-06-95
		JP 7242649 A	19-09-95
		US 5453511 A	26-09-95
		US 5621122 A	15-04-97
		US 5527520 A	18-06-96
EP 0568336 A	03-11-93	US 5262550 A	16-11-93
2. 3333333		AT 129708 T	15-11-95
		DE 69300720 D	07-12-95
		DE 69300720 T	11-04-96
		ES 2079236 T	01-01-96
		JP 6009592 A	18-01-94
EP 0659685 A	28-06-95	US 5374747 A	20-12-94
E1 0033003 A	20 00 00	US 5453511 A	26-09-95
		CA 2138840 A	24-06-95
		CN 1113454 A	20-12-95
		JP 7242649 A	19-09-95
		US 5621122 A	15-04-97
		US 5527520 A	18-06-96
EP 0315248 A	10-05-89	DE 3870153 A	21-05-92
EP 0315247 A	10-05-89	DE 3870152 A	21-05-92
EP 0573887 A	15-12-93	DE 4218765 A	09-12-93
		DE 59303823 D	24-10-96
WO 9602323 A	01-02-96	DE 4425672 A	25-01-96
	-	AU 2982295 A	16-02-96
		CA 2195574 A	01-02-96
•		EP 0772491 A	14-05-97
EP 0100119 A	08-02-84	CA 1196925 A	19-11-85
2. 0100115 //		JP 1721832 C	24-12-92
		JP 4005028 B	30-01 -9 2
		JP 59051273 A	24-03-84
		US 4833260 A	23-05-89

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selhen Patentsamilie gehören

Interna ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02815

Im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der	Datum der
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentfamilie	Veröffentlichung
EP 0405978 A	02-01-91	US 5244650 A AU 633567 B AU 5510990 A CA 2014666 A,C DE 69001644 T JP 3069510 A	14-09-93 04-02-93 03-01-91 29-12-90 11-11-93 25-03-91

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)